

Cement additive

Publication number: CN1252394

Publication date: 2000-05-10

Inventor: KOKA KAWAKAMI (JP); HIROKAZU TANIWA (JP);
HIROMICHI TANAKA (JP)

Applicant: NIPPON CATALYTIC CHEM IND (JP)

Classification:

- **international:** **C04B24/26; C04B24/32; C08F220/04; C08F220/28;
C04B24/00; C08F220/00;** (IPC1-7): C04B24/26

- **European:** C04B24/26; C04B24/26K; C04B24/32; C08F220/04;
C08F220/28

Application number: CN19991023314 19991022

Priority number(s): JP19980300852 19981022

Also published as:



EP0995727 (A1)

US6258162 (B1)

EP0995727 (B1)

DE69919652T (T)

Report a data error he

Abstract not available for CN1252394

Abstract of corresponding document: **EP0995727**

The present invention provides a cement additive which can achieve excellent fluid retainability and has excellent mortar kneadability. The cement additive comprises copolymer (A) having polyalkylene glycol ester unit (I) and carboxylic unit (II) as repeating units, wherein polyalkylene glycol ester unit (I) has an oxyalkylene group with 3 to 7 carbon atoms on an ester bonding moiety.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C04B 24/26

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99123314.X

[43]公开日 2000年5月10日

[11]公开号 CN 1252394A

[22]申请日 1999.10.22 [21]申请号 99123314.X

[30]优先权

[32]1998.10.22 [33]JP [31]300852/1998

[71]申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72]发明人 川上浩克 丹羽宏和 田中宏道

汤浅务 枚田健

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 李 勇

权利要求书5页 说明书28页 附图页数0页

[54]发明名称 水泥添加剂

[57]摘要

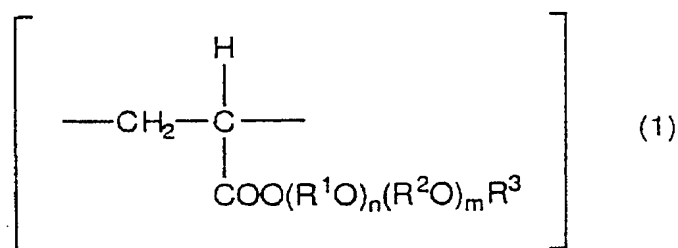
本发明提供了一种可取得优异的流体保留性并具有优异的砂浆握合性的水泥添加剂。该水泥添加剂包含共聚物(A),它具有聚亚烷基二醇酯单元(I)和羧酸类单元(II)作为重复单元,其中聚亚烷基二醇酯单元(I)在酯键部分上具有含3—7个碳原子的氧亚烷基基团。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种包含共聚物(A)的水泥添加剂, 所述共聚物(A)具有以下通式(1)聚亚烷基二醇酯单元(I)作为重复单元、和以下通式(2)羧酸类单元(II)作为重复单元,

其中通式(1)为:



其中: R^1O 表示具有 3-7 个碳原子的氧亚烷基基团或其两种或多种的混合形式, 其中所述混合形式可通过嵌段加成或无规加成而形成;

R^2O 表示具有 2-18 个碳原子的氧亚烷基基团或其两种或多种的混合形式, 其中所述混合形式可通过嵌段加成或无规加成而形成;

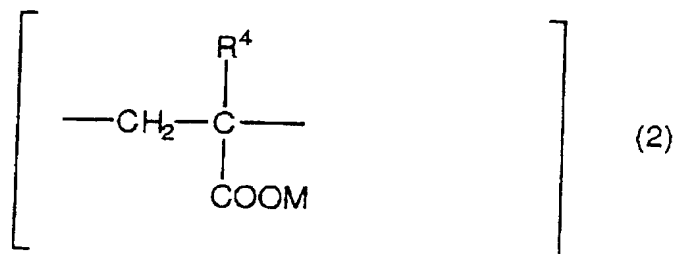
R^3 表示具有 1-3 个碳原子的烃基;

n 为 R^1O 的平均加成摩尔数且表示 1-50 的数;

m 为 R^2O 的平均加成摩尔数且表示 35-300 的数; 且

不低于 80% 摩尔的氧亚烷基基团 (R^1O 和 R^2O 的总和) 为氧亚乙基基团;

且其中通式(2)为:



其中: R^4 表示氢原子或甲基; 且

M 表示氢原子、一价金属、二价金属、铵、或有机胺。

2. 根据权利要求 1 的水泥添加剂, 其中通式(1)中的 R^2O 为氧亚乙

基基团。

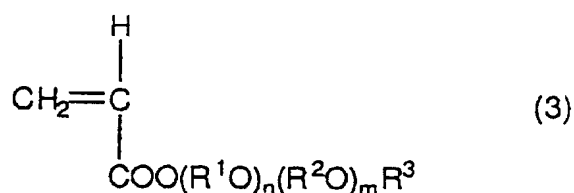
3. 根据权利要求 1 的水泥添加剂, 其中, 以醇 $(\text{HO}(\text{R}^1\text{O})_n(\text{R}^2\text{O})_m\text{R}^3)$ 计, R^1O 加成摩尔数为 0 摩尔的聚亚烷基二醇酯单元的比率不超过全部通式 (1) 聚亚烷基二醇酯单元 (I) 的 2% 重量。

4. 根据权利要求 1 的水泥添加剂, 其中, 以醇 $(\text{HO}(\text{R}^1\text{O})_n(\text{R}^2\text{O})_m\text{R}^3)$ 计, R^1O 加成摩尔数不大于 1 摩尔的聚亚烷基二醇酯单元的比率不超过全部通式 (1) 聚亚烷基二醇酯单元 (I) 的 20% 重量。

5. 根据权利要求 1 的水泥添加剂, 其中 R^1O 的平均加成摩尔数 n 与 R^2O 的平均加成摩尔数 m 之间的比率 (m/n) 大于 8。

6. 一种包含共聚物 (B) 的水泥添加剂, 所述共聚物 (B) 通过这样一种方法而得到, 其中包括将包含以下通式 (3) 聚亚烷基二醇酯单体 (IV) 和以下通式 (4) 羧酸类单体 (V) 的单体混合物进行共聚的步骤,

其中通式 (3) 为:



其中: R^1O 表示具有 3-7 个碳原子的氧亚烷基基团或其两种或多种的混合形式, 其中所述混合形式可通过嵌段加成或无规加成而形成;

R^2O 表示具有 2-18 个碳原子的氧亚烷基基团或其两种或多种的混合形式, 其中所述混合形式可通过嵌段加成或无规加成而形成;

R^3 表示具有 1-3 个碳原子的烃基;

n 为 R^1O 的平均加成摩尔数且表示 1-50 的数;

m 为 R^2O 的平均加成摩尔数且表示 35-300 的数; 且

不低于 80% 摩尔的氧亚烷基基团 (R^1O 和 R^2O 的总和) 为氧亚乙基基团;

且其中通式 (4) 为:

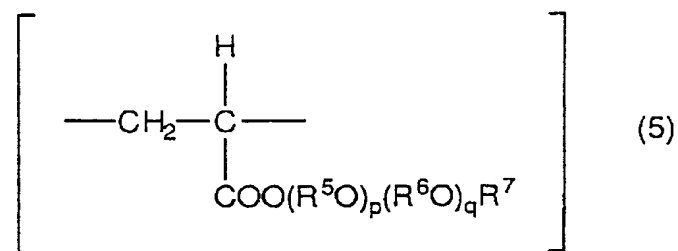


其中：R⁴表示氢原子或甲基；且

M表示氢原子、一价金属、二价金属、铵、或有机胺。

7. 一种包含共聚物(C)的水泥添加剂，所述共聚物(C)具有以下通式(5)聚亚烷基二醇酯单元(VII)作为重复单元、和以下通式(6)羧酸类单元(VIII)作为重复单元，

其中通式(5)为：



其中：R⁵O表示具有4-7个碳原子的氧亚烷基基团或其两种或多种的混合形式，其中所述混合形式可通过嵌段加成或无规加成而形成；

R⁶O表示具有2-18个碳原子的氧亚烷基基团或其两种或多种的混合形式，其中所述混合形式可通过嵌段加成或无规加成而形成；

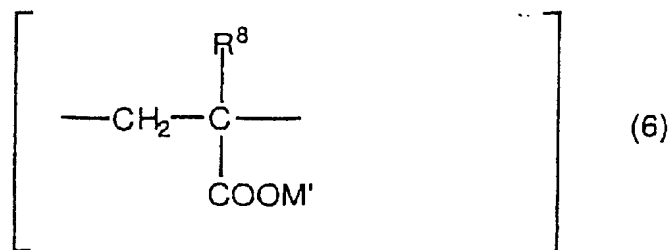
R⁷表示具有1-3个碳原子的烃基；

p为R⁵O的平均加成摩尔数且表示1-50的数；

q为R⁶O的平均加成摩尔数且表示1-300的数；且

不低于80%摩尔的氧亚烷基基团(R⁵O和R⁶O的总和)为氧亚乙基基团；

且其中通式(6)为：



其中：R⁸表示氢原子或甲基；且

M'表示氢原子、一价金属、二价金属、铵、或有机胺。

8. 根据权利要求7的水泥添加剂，其中通式(5)中的R⁶O为氧亚乙基基团。

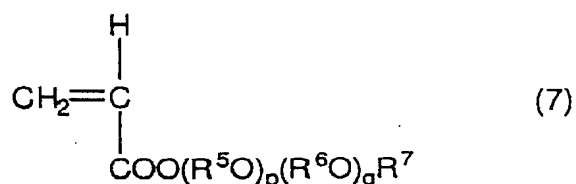
9. 根据权利要求7的水泥添加剂，其中，以醇(HO(R⁵O)_p(R⁶O)_qR⁷)计，R⁵O加成摩尔数为0摩尔的聚亚烷基二醇酯单元的比率不超过全部通式(5)聚亚烷基二醇酯单元(VII)的2%重量。

10. 根据权利要求7的水泥添加剂，其中，以醇(HO(R⁵O)_p(R⁶O)_qR⁷)计，R⁵O加成摩尔数不大于1摩尔的聚亚烷基二醇酯单元的比率不超过全部通式(5)聚亚烷基二醇酯单元(VII)的20%重量。

11. 根据权利要求7的水泥添加剂，其中R⁵O的平均加成摩尔数p与R⁶O的平均加成摩尔数q之间的比率(q/p)大于8。

12. 一种包含共聚物(D)的水泥添加剂，所述共聚物(D)通过这样一种方法而得到，其中包括将包含以下通式(7)聚亚烷基二醇酯单体(X)和以下通式(8)羧酸类单体(XI)的单体混合物进行共聚的步骤，

其中通式(7)为：



其中：R⁵O表示具有4-7个碳原子的氧亚烷基基团或其两种或多种的混合形式，其中所述混合形式可通过嵌段加成或无规加成而形成；

R⁶O表示具有2-18个碳原子的氧亚烷基基团或其两种或多种的混合形式，其中所述混合形式可通过嵌段加成或无规加成而形成；

R⁷表示具有1-3个碳原子的烃基；

p为R⁵O的平均加成摩尔数且表示1-50的数；

q为R⁶O的平均加成摩尔数且表示1-300的数；且

不低于 80% 摩尔的氧亚烷基基团 (R^5O 和 R^6O 的总和) 为氧亚乙基基团;

且其中通式 (8) 为:



其中: R^8 表示氢原子或甲基; 且

M' 表示氢原子、一价金属、二价金属、铵、或有机胺。

说明书

水泥添加剂

本发明涉及一种水泥添加剂，更具体地涉及一种对水泥浆、砂浆或混凝土之类水泥组合物具有优异的流体保留性而且还具有优异的砂浆捏合性的水泥添加剂。

由于水泥结构的早期变质在 1981 年就成为社会问题，因此非常需要通过降低水在混凝土中的单位含量来提高混凝土结构的实际效果和耐久性。因此，针对水泥混合物进行了许多技术革新，这对水泥混合物的质量和性能产生许多影响。

尤其是，提出了关于聚羧酸水泥分散剂的许多建议，因为聚羧酸水泥分散剂比常规的水泥分散剂，如萘类分散剂具有较高的减水性。例如，JP-A-06-321596 和 JP-A-06-279082 提出了由(甲基)丙烯酸类单体制成的聚合物，其中聚亚烷基二醇和(甲基)丙烯酸之间的酯键通过氧化丙烯而得到。但即使是这些具有氧亚烷基基团的聚羧酸也不足以取得优异的流体保留性和优异的砂浆捏合性。

关于氧亚烷基基团，目前看来，以上的已知专利出版物(JP-A-06-321596 和 JP-A-06-279082)仅公开了在丙烯酸酯中的这样一些氧亚烷基基团，其中键接到聚氧化丙烯上的氧化乙烯具有短链长。

如上所述，以上常规的水泥分散剂的问题在于，它们缺乏流体保留性，并且仍不足以缩短砂浆和混凝土的捏合时间。

本发明的一个目的是提供一种可取得优异的流体保留性并具有优异的砂浆捏合性，因此可缩短砂浆和混凝土的生产时间并由此提高其生产率的水泥添加剂。

丙烯酸酯比甲基丙烯酸酯具有明显更优异的砂浆捏合性和减水性。但另一方面，丙烯酸酯比甲基丙烯酸酯更易随着时间而降低砂浆或混凝土的流动性。本发明人经过认真研究，从而完成了本发明，即发现，如果聚亚烷基二醇酯单元中的结构加以特定化，有可能抑制丙烯酸酯中酯部分的水解性，从而使丙烯酸酯充分发挥其优异性能，换句话说，

有可能取得优异的流体保留性并提高砂浆捏合性。

以下要详细描述本发明所特定的聚亚烷基二醇酯单元中的结构，但其要点概括如下：

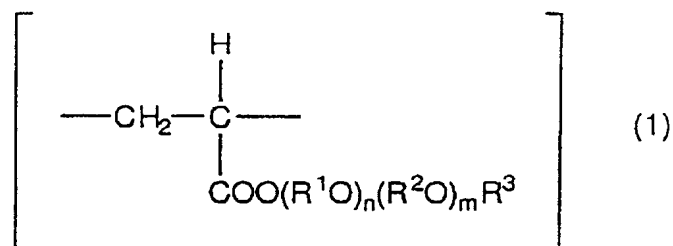
(1)具有较多数目碳原子的氧化烯链键接到酯键部分(其上未键接有氧化乙烯链)；和

(2)氧化乙烯链在氧化烯链中的比例高。

因此，本发明提供了以下<1>-<4>所示的水泥添加剂。

<1>该目的通过一种包含共聚物(A)的水泥添加剂而实现，所述共聚物(A)具有以下通式(1)聚亚烷基二醇酯单元(I)作为重复单元、和以下通式(2)羧酸类单元(II)作为重复单元，

其中通式(1)为：



其中：R¹O表示具有3-7个碳原子的氧亚烷基基团或其两种或多种的混合形式，其中所述混合形式可通过嵌段加成或无规加成而形成；

R²O表示具有2-18个碳原子的氧亚烷基基团或其两种或多种的混合形式，其中所述混合形式可通过嵌段加成或无规加成而形成；

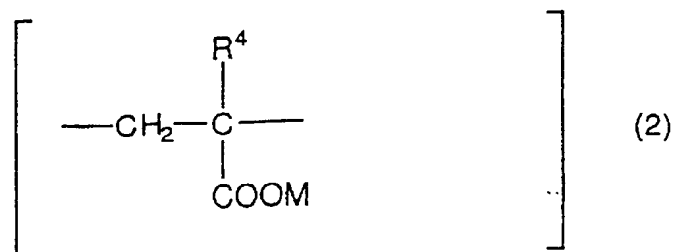
R³表示具有1-3个碳原子的烃基；

n为R¹O的平均加成摩尔数且表示1-50的数；

m为R²O的平均加成摩尔数且表示35-300的数；且

不低于80%摩尔的氧亚烷基基团(R¹O和R²O的总和)为氧亚乙基基团；

且其中通式(2)为：

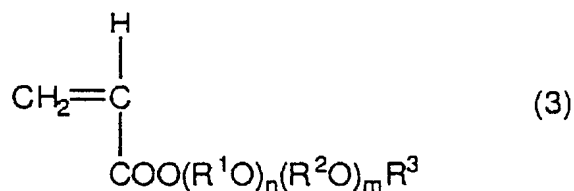


其中: R^4 表示氢原子或甲基; 且

M 表示氢原子、一价金属、二价金属、铵、或有机胺。

<2>该目的还通过一种包含共聚物(B)的水泥添加剂而实现, 所述共聚物(B)通过这样一种方法而得到, 其中包括将包含以下通式(3)聚亚烷基二醇酯单体(IV)和以下通式(4)羧酸类单体(V)的单体混合物进行共聚的步骤,

其中通式(3)为:



其中所有符号与以上通式(1)含义相同;

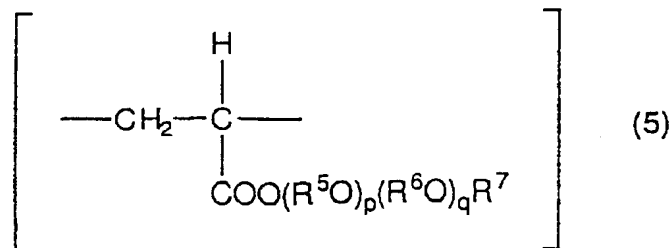
且其中通式(4)为:



其中所有符号与以上通式(2)含义相同。

<3>该目的还通过一种包含共聚物(C)的水泥添加剂而实现, 所述共聚物(C)具有以下通式(5)聚亚烷基二醇酯单元(VII)作为重复单元、和以下通式(6)作为羧酸类单元(VIII)作为重复单元,

其中通式(5)为:



其中：R⁵O 表示具有 4-7 个碳原子的氧亚烷基基团或其两种或多种的混合形式，其中所述混合形式可通过嵌段加成或无规加成而形成；

R⁶O 表示具有 2-18 个碳原子的氧亚烷基基团或其两种或多种的混合形式，其中所述混合形式可通过嵌段加成或无规加成而形成；

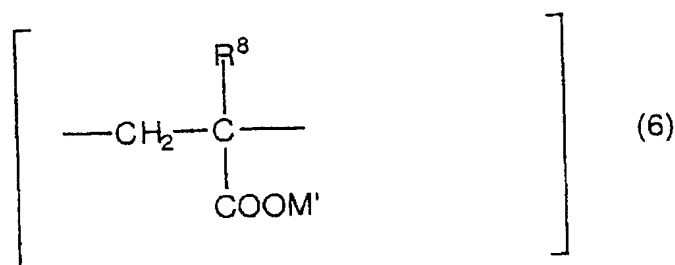
R⁷ 表示具有 1-3 个碳原子的烃基；

p 为 R⁵O 的平均加成摩尔数且表示 1-50 的数；

q 为 R⁶O 的平均加成摩尔数且表示 1-300 的数；且

不低于 80% 摩尔的氧亚烷基基团 (R⁵O 和 R⁶O 的总和) 为氧亚乙基基团；

且其中通式 (6) 为：

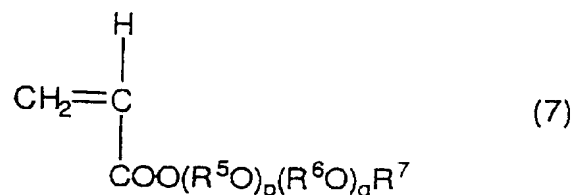


其中：R⁸ 表示氢原子或甲基；且

M' 表示氢原子、一价金属、二价金属、铵、或有机胺。

<4>该目的还通过一种包含共聚物 (D) 的水泥添加剂而实现，所述共聚物 (D) 通过这样一种方法而得到，其中包括将包含以下通式 (7) 聚亚烷基二醇酯单体 (X) 和以下通式 (8) 羧酸类单体 (XI) 的单体混合物进行共聚的步骤，

其中通式 (7) 为：



其中所有符号与以上通式 (5) 含义相同；

且其中通式(8)为:



其中所有符号与以上通式(6)含义相同。

通过以下的详细描述, 本发明这些以及其它的目的和优点将更十分显然。

按照本发明的水泥添加剂包含选自共聚物(A)-(D)的至少一种共聚物。

共聚物(A)是具有重复单元(I)和(II)的共聚物。共聚物(A)可通过一种包括单体混合物共聚步骤的方法而得到, 所述单体混合物包含能得到以上通式(1)重复单元(I)的单体、和能得到以上通式(2)重复单元(II)的单体。此外, 共聚物(A)还可通过这样一种方法而得到, 其中包括用聚丙烯酸或聚(丙烯酸-甲基丙烯酸)共聚物直接酯化烷氧基聚亚烷基二醇的步骤。

此外, 共聚物(B)是一种通过包括单体混合物共聚步骤的方法而得到的共聚物, 所述单体混合物包含单体(IV)和(V)。

共聚物(C)是一种具有重复单元(VII)和(VIII)的共聚物。共聚物(C)可通过一种包括单体混合物共聚步骤的方法而得到, 所述单体混合物包含能得到以上通式(5)重复单元(VII)的单体、和能得到以上通式(6)重复单元(VIII)的单体。此外, 共聚物(C)还可通过这样一种方法而得到, 其中包括用聚丙烯酸或聚(丙烯酸-甲基丙烯酸)共聚物直接酯化烷氧基聚亚烷基二醇的步骤。

此外, 共聚物(D)是一种通过包括单体混合物共聚步骤的方法而得到的共聚物, 所述单体混合物包含单体(X)和(XI)。

能得到重复单元(I)的单体(聚亚烷基二醇酯单体(IV))是用嵌段加成形式的烷氧基聚亚烷基二醇酯化丙烯酸的产物, 所述烷氧基聚亚烷基二醇通过向以下任一醇中加入 35-300 摩尔具有 2-18 个碳原子的氧

化烯，然后加入 1-50 摩尔具有 3-7 个碳原子的氧化烯而得到：具有 1-3 个碳原子的脂肪醇，如甲醇、乙醇、1-丙醇、和 2-丙醇；具有 3 个碳原子链烯基的醇，如烯丙醇；以及具有 3 个碳原子炔基的醇，如丙炔醇。

能得到重复单元(VII)的单体(聚亚烷基二醇酯单体(X))是用嵌段加成形式的烷氧基聚亚烷基二醇酯化丙烯酸的产品，所述烷氧基聚亚烷基二醇通过向以上任一醇中加入 1-300 摩尔具有 2-18 个碳原子的氧化烯，然后加入 1-50 摩尔具有 4-7 个碳原子的氧化烯而得到。

能得到重复单元(I)和(VII)的单体(聚亚烷基二醇酯单体(IV)和(X))的具体例子包括以下单体。但以下用*标记的单体是能得到重复单元(I)的单体(聚亚烷基二醇酯单体(IV))的具体例子，而不是能得到重复单元(VII)的单体(聚亚烷基二醇酯单体(X))的具体例子。烷氧基聚亚烷基二醇(聚)(亚烷基二醇)丙烯酸酯(花括号{}中的亚烷基二醇可以是无规加成或嵌段加成的形式)为，例如甲氧基聚乙二醇(聚)丙二醇单丙烯酸酯(*)、甲氧基聚乙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇(聚)丙二醇单丙烯酸酯(*)、乙氧基聚乙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯、丙氧基聚乙二醇(聚)丙二醇单丙烯酸酯(*)、丙氧基聚乙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯、丙氧基聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯、烯丙氧基聚乙二醇(聚)丙二醇单丙烯酸酯(*)、烯丙氧基聚乙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯、烯丙氧基聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯、炔丙氧基聚乙二醇(聚)丙二醇单丙烯酸酯(*)、炔丙氧基聚乙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯、炔丙氧基聚乙二醇(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯、甲氧基{聚乙二醇聚丙二醇}(聚)丙二醇单丙烯酸酯(*)、甲氧基{聚乙二醇聚丁二醇}(聚)丙二醇单丙烯酸酯(*)、甲氧基{聚乙二醇聚丙二醇聚丁二醇}(聚)丙二醇单丙烯酸酯(*)、甲氧基{聚乙二醇聚丙二醇}(聚)丁二醇单丙烯酸酯、甲氧基{聚乙二醇聚丁二醇}(聚)丁二醇单丙烯酸酯、甲氧基{聚乙二醇聚丙二醇聚丁二醇}(聚)丁二醇单丙烯酸酯、甲氧基{聚乙二醇聚丙二

醇} {(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯} (*), 甲氧基{聚乙二醇聚丁二醇} {(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯} (*), 甲氧基{聚乙二醇聚丙二醇聚丁二醇} {(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯} (*), 乙氧基{聚乙二醇聚丙二醇} (聚)丙二醇单丙烯酸酯(*), 乙氧基{聚乙二醇聚丁二醇} (聚)丙二醇单丙烯酸酯(*), 乙氧基{聚乙二醇聚丙二醇聚丁二醇} (聚)丙二醇单丙烯酸酯(*), 乙氧基{聚乙二醇聚丙二醇} (聚)丁二醇单丙烯酸酯, 乙氧基{聚乙二醇聚丙二醇聚丁二醇} (聚)丁二醇单丙烯酸酯, 乙氧基{聚乙二醇聚丙二醇} {(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯} (*), 乙氧基{聚乙二醇聚丁二醇} {(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯} (*), 乙氧基{聚乙二醇聚丙二醇聚丁二醇} {(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯} (*), 丙氧基{聚乙二醇聚丙二醇} (聚)丙二醇单丙烯酸酯(*), 丙氧基{聚乙二醇聚丁二醇} (聚)丙二醇单丙烯酸酯(*), 丙氧基{聚乙二醇聚丙二醇聚丁二醇} (聚)丙二醇单丙烯酸酯(*), 丙氧基{聚乙二醇聚丙二醇} (聚)丁二醇单丙烯酸酯, 丙氧基{聚乙二醇聚丁二醇} (聚)丁二醇单丙烯酸酯, 丙氧基{聚乙二醇聚丙二醇聚丁二醇} (聚)丁二醇单丙烯酸酯, 丙氧基{聚乙二醇丙二醇} {(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯} (*), 丙氧基{聚乙二醇聚丁二醇} {(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯} (*), 丙氧基{聚乙二醇聚丙二醇聚丁二醇} {(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯} (*), 烯丙氧基{聚乙二醇聚丙二醇} (聚)丙二醇单丙烯酸酯(*), 烯丙氧基{聚乙二醇聚丁二醇} (聚)丙二醇单丙烯酸酯(*), 烯丙氧基{聚乙二醇聚丙二醇聚丁二醇} (聚)丙二醇单丙烯酸酯(*), 烯丙氧基{聚乙二醇聚丙二醇} (聚)丁二醇单丙烯酸酯, 烯丙氧基{聚乙二醇聚丙二醇聚丁二醇} (聚)丁二醇单丙烯酸酯, 烯丙氧基{聚乙二醇聚丙二醇} {(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯} (*), 烯丙氧基{聚乙二醇聚丁二醇} {(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯} (*), 烯丙氧基{聚乙二醇聚丙二醇聚丁二醇} {(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯} (*), 炔丙氧基{聚乙二醇聚丙二醇} (聚)丙二醇单丙烯酸酯(*), 炔丙氧基{聚乙二醇聚丁二醇} (聚)

丙二醇单丙烯酸酯(*)、炔丙氧基{聚乙二醇聚丙二醇聚丁二醇}(聚)丙二醇单丙烯酸酯(*)、炔丙氧基{聚乙二醇聚丙二醇}(聚)丁二醇单丙烯酸酯、炔丙氧基{聚乙二醇聚丁二醇}(聚)丁二醇单丙烯酸酯、炔丙氧基{聚乙二醇聚丙二醇聚丁二醇}(聚)丁二醇单丙烯酸酯、炔丙氧基{聚乙二醇聚丙二醇}{(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯}(*), 炔丙氧基{聚乙二醇聚丁二醇}{(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯}(*), 和炔丙氧基{聚乙二醇聚丙二醇聚丁二醇}{(聚)丙二醇(聚)丁二醇单丙烯酸酯}(*).

在重复单元(I)(聚亚烷基二醇酯单体(IV))中, 具有 3-7 个碳原子的氧化烯链(R^1O)必需以嵌段形式键接到具有 2-18 个碳原子的氧化烯链(R^2O)上, 而且最重要的是, 具有 3-7 个碳原子的氧化烯链(R^1O)要键接到酯键部分. 类似地, 在重复单元(VII)(聚亚烷基二醇酯单体(X))中, 具有 4-7 个碳原子的氧化烯链(R^5O)必需以嵌段形式键接到具有 2-18 个碳原子的氧化烯链(R^6O)上, 而且最重要的是, 具有 4-7 个碳原子的氧化烯链(R^5O)要键接到酯键部分. 由于在常规的丙烯酸酯聚合物中, 氧化乙烯链是键接到酯键部分上的, 因此这些聚合物具有在碱性水泥中易水解从而消去聚氧亚乙基基团(一种可分散基团)的缺点, 这样流体保留性随着时间下降. 但如果象在本发明中具有较多数目碳原子的氧化烯链存在于酯键部分, 那么就可由于具有较多数目碳原子的氧化烯链的憎水和位阻效应而防止聚氧亚烷基基团的水解.

顺便说说, R^1O 和 R^2O 在重复单元(I)(聚亚烷基二醇酯单体(IV))中的接近方式要使得, 从酯键部分那一侧观察时, R^2O 开始于碳原子数超出 3-7 范围(即, 其碳原子数为 2 或 8-18)的氧化烯链第一次出现的位置. 类似地, R^5O 和 R^6O 在重复单元(VII)(聚亚烷基二醇酯单体(X))中的接近方式要使得, 从酯键部分观察时, R^6O 开始于碳原子数超出 4-7 范围(即, 其碳原子数为 2-3、或 8-18)的氧化烯链第一次出现的位置.

具有 2-18 个碳原子的氧化烯(R^2O 和 R^6O)的有用例子包括各种氧化烯, 如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化异丁烯、氧化 1-丁烯、氧化 2-丁烯、和氧化苯乙烯. 但氧化乙烯由于可赋予共聚物以亲水性并具有优异的

分散性和砂浆捏合性而最优选，因为在非酯键部分的某个部分存在具有较多数目碳原子的氧化烯链可提高共聚物本身的憎水性。此外，可以使用具有 2-18 个碳原子的一种或多种氧化烯作为具有 2-18 个碳原子的加成氧化烯部分。如果使用两种或多种氧化烯，可以采用无规加成、嵌段加成、或交替加成中的任何形式。

具有 2-18 个碳原子的氧化烯 (R^2O) 在重复单元 (I) (聚亚烷基二醇酯单体 (IV)) 中的平均加成摩尔数 (m) 为 35-300，且具有 2-18 个碳原子的氧化烯 (R^6O) 在重复单元 (VII) (聚亚烷基二醇酯单体 (X)) 中的平均加成摩尔数 (q) 为 1-300，优选 35-300。而且在任一情况下，为了得到优异分散性并提高砂浆捏合性，具有 2-18 个碳原子的氧化烯的平均加成摩尔数优选 51-280，更优选 55-250，进一步优选 60-200。如果具有 2-18 个碳原子的氧化烯的平均加成摩尔数小，那么砂浆捏合性往往较低。此外，如果具有 2-18 个碳原子的氧化烯的平均加成摩尔数超过 300，那么难以得到优异的分散性。

在重复单元 (I) (聚亚烷基二醇酯单体 (IV)) 中具有 3-7 碳原子的有用氧化烯 (R^1O) 的例子包括各种氧化烯，如氧化丙烯、氧化丁烯、氧化异丁烯、氧化 1-丁烯、和氧化 2-丁烯。优选的是具有 3-6 个碳原子的氧化烯的加成产物，更优选的是具有 3-5 个碳原子的氧化烯的加成产物，更进一步优选的是具有 3-4 个碳原子的氧化丙烯和氧化丁烯的加成产物。此外，可以使用具有 3-7 个碳原子的一种或多种氧化烯作为具有 3-7 个碳原子的加成氧化烯部分。如果使用两种或多种氧化烯，可以采用无规加成、嵌段加成、或交替加成中的任何形式。

在重复单元 (VII) (聚亚烷基二醇酯单体 (X)) 中具有 4-7 碳原子的有用氧化烯 (R^1O) 的例子包括各种氧化烯，如氧化丁烯、氧化异丁烯、氧化 1-丁烯、和氧化 2-丁烯。优选的是具有 4-6 个碳原子的氧化烯的加成产物，更优选的是具有 4-5 个碳原子的氧化烯的加成产物，更进一步优选的是具有 4 个碳原子的氧化丁烯的加成产物。此外，可以使用具有 4-7 个碳原子的一种或多种氧化烯作为具有 4-7 个碳原子的加成氧化烯部分。如果使用两种或多种氧化烯，可以采用无规加成、嵌段

加成、或交替加成中的任何形式。

具有 3-7 个碳原子的氧化烯 (R^1O) 在重复单元 (I) 中的平均加成摩尔数 (n) 以及具有 4-7 个碳原子的氧化烯 (R^5O) 在重复单元 (VII) 中的平均加成摩尔数 (p) 为 1-50 摩尔, 但优选 1-30 摩尔, 更优选 2-20 摩尔, 更进一步优选 2-10 摩尔, 更加优选 2-5 摩尔。如果平均加成摩尔数小于 1 则意味着包含加成摩尔数为 0 摩尔的易在碱性水泥中水解的组分。如果平均加成摩尔数不小于 1 摩尔, 但小于 2 摩尔, 则可能包含一种加成摩尔数为 0 摩尔的组分, 它不能充分产生憎水性并易于在碱性水泥中水解, 因此抑制水解的作用较低。但如果加入了不小于 2 摩尔的氧化烯, 那么可充分提高憎水性, 而且可明显减少在碱性水泥中易水解的加成摩尔数为 0 摩尔的组分的量, 这样可明显抑制水解。另一方面, 如果平均加成摩尔数大于 50, 那么可提高耐水解性, 但水泥分散性则由于共聚物本身的憎水性和位阻效应而破坏。

因此, 具有 3-7 个碳原子的氧化烯 (R^1O) 在重复单元 (I) 中的加成摩尔数分布、以及具有 4-7 个碳原子的氧化烯 (R^5O) 在重复单元 (VII) 中的加成摩尔数分布优选使得, 分别以醇 $(HO(R^1O)_n(R^2O)_mR^3)$ 或 $(HO(R^5O)_p(R^6O)_qR^7)$ 计, R^1O 或 R^5O 的加成摩尔数为 0 摩尔的聚亚烷基二醇酯单元的比率不超过整个聚亚烷基二醇酯单元 (I) 或 (IV) 的 2% 重量; 分别以醇 $(HO(R^1O)_n(R^2O)_mR^3)$ 或 $(HO(R^5O)_p(R^6O)_qR^7)$ 计, R^1O 或 R^5O 的加成摩尔数不大于 1 摩尔的聚亚烷基二醇酯单元的比率不超过整个聚亚烷基二醇酯单元 (I) 或 (IV) 的 20% 重量。

在重复单元 (I) (聚亚烷基二醇酯单元 (IV)) 中, 不低于 80% 摩尔的氧亚烷基基团 (具有 3-7 个碳原子的氧化烯链 (R^1O) 与具有 2-18 个碳原子的氧化烯链 (R^2O) 的总和) 需要为氧亚乙基基团, 优选不低于 90% 摩尔, 更优选不低于 95% 摩尔的氧亚烷基基团 (R^1O 与 R^2O 的总和) 为氧亚乙基基团。类似地, 在重复单元 (VII) (聚亚烷基二醇酯单元 (X)) 中, 不低于 80% 摩尔的氧亚烷基基团 (具有 4-7 个碳原子的氧化烯链 (R^5O) 与具有 2-18 个碳原子的氧化烯链 (R^6O) 的总和) 需要为氧亚乙基基团, 优选不低于 90% 摩尔, 更优选不低于 95% 摩尔的氧亚烷基基团 (R^5O 与 R^6O)

的总和)为氧亚乙基基团。由于具有的较大数目碳原子的氧化烯链存在于非酯键部分的某个部分可提高共聚物本身的憎水性,因此破坏了水泥的分散性。

此外,同理在重复单元(I)(聚亚烷基二醇酯单元(IV))中,具有3-7个碳原子的氧化烯链(R^1O)的平均加成摩尔数 n 与具有2-18个碳原子的氧化烯链(R^2O)的平均加成摩尔数 m 之间的比率关系(m/n)优选大于8。类似地,在重复单元(VII)(聚亚烷基二醇酯单元(X))中,具有4-7个碳原子的氧化烯链(R^5O)的平均加成摩尔数 p 与具有2-18个碳原子的氧化烯链(R^6O)的平均加成摩尔数 q 之间的比率关系(q/p)优选大于8。

氧亚烷基基团的端基 R^3 和 R^7 为具有1-3个碳原子的烃基。为了产生优异的分散性和砂浆捏合性,优选具有1-2个碳原子的烃基,更优选具有1个碳原子的烃基。具有3个以上碳原子的烃基憎水性太强,不能得到良好的分散性和砂浆捏合性。

顺便说说,能得到重复单元(I)的单体(聚亚烷基二醇酯单元(IV))和能得到重复单元(VII)的单体(聚亚烷基二醇酯单元(X))可分别单独使用或相互结合使用。

能得到重复单元(II)和(VIII)的单体(羧酸类单体(V)和(XI))的例子分别包括丙烯酸、甲基丙烯酸、其一价金属盐、二价金属盐、铵盐、和一价胺盐。这些单体可分别单独使用或相互结合使用。为了提高水泥分散性和砂浆捏合性,优选使用丙烯酸及其一价金属盐、二价金属盐、铵盐、或有机胺盐。

如果需要,还可加入以下组分:非重复单元(I)和(II)的重复单元(III);非聚亚烷基二醇酯单体(IV)和羧酸类单体(V)的单体(VI);非重复单元(VII)和(VIII)的重复单元(IX);以及非聚亚烷基二醇酯单体(X)和羧酸类单体(XI)的单体(XII)。能得到重复单元(III)和(IX)的单体例子、以及单体(VI)和(XII)的例子包括:不饱和二羧酸,如马来酸、富马酸、衣康酸、和柠康酸、及其一价金属盐、二价金属盐、铵盐、和有机胺盐、或不饱和二羧酸的酸酐;以上不饱和二羧酸与具有

1-22 个碳原子的醇的半酯和二酯；以上不饱和二羧酸与烷基聚亚烷基二醇的半酯和二酯，所述烷基聚亚烷基二醇通过将 1-300 摩尔具有 2-4 个碳原子的氧化烯加入以上醇或胺中而得到；以上不饱和二羧酸与具有 2-4 个碳原子的二醇或与聚亚烷基二醇（加成了摩尔数为 2-300 的前述二醇）的半酯和二酯；马来酰胺酸与具有 2-4 个碳原子的二醇或与聚亚烷基二醇（加成了摩尔数为 2-300 的前述二醇）的半酰胺；（聚）亚烷基二醇二（甲基）丙烯酸酯，如三亚乙基二醇二（甲基）丙烯酸酯、（聚）亚乙基二醇二（甲基）丙烯酸酯、聚亚丙基二醇二（甲基）丙烯酸酯、和（聚）亚乙基二醇（聚）亚丙基二醇二（甲基）丙烯酸酯；双官能（甲基）丙烯酸酯，如己二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、和三羟甲基丙烷二（甲基）丙烯酸酯；（聚）亚烷基二醇二马来酸酯，如三亚乙基二醇二马来酸酯和聚乙二醇二马来酸酯；不饱和磺酸，如磺酸乙烯基酯、磺酸（甲基）烯丙基酯、磺酸 2-（甲基）丙烯酰氧基乙酯、磺酸 3-（甲基）丙烯酰氧基丙酯、磺酸 3-（甲基）丙烯酰氧基-2-羟丙基酯、3-（甲基）丙烯酰氧基-2-羟丙基磺基苯基醚、3-（甲基）丙烯酰氧基-2-羟丙基氧基磺基苯甲酸酯、磺酸 4-（甲基）丙烯酰氧基丁酯、（甲基）丙烯酰氧基甲基磺酸、（甲基）丙烯酰氧基乙基磺酸、2-甲基丙烷磺酸（甲基）丙烯酰胺、和苯乙烯磺酸、及其一价金属盐、二价金属盐、铵盐、和有机胺盐；（甲基）丙烯酸与具有 1-22 个碳原子的醇的酯，如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸 2-羟乙基酯、（甲基）丙烯酸羟丙基酯、（甲基）丙烯酸羟丙丁基酯、巴豆酸甲酯、和（甲基）丙烯酸缩水甘油酯；不饱和单羧酸与具有 1-22 个碳原子的胺的酰胺，如甲基（甲基）丙烯酰胺；乙烯基芳族化合物，如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、和对-甲基苯乙烯；烷二醇单（甲基）丙烯酸酯，如 1,4-丁二醇单（甲基）丙烯酸酯、1,5-戊二醇单（甲基）丙烯酸酯、和 1,6-己二醇单（甲基）丙烯酸酯；二烯，如丁二烯、异戊二烯、2-甲基-1,3-丁二烯、和 2-氯-1,3-丁二烯；不饱和酰胺，如（甲基）丙烯酰胺、（甲基）丙烯酰基烷基酰胺、N-羟甲基（甲基）丙烯酰胺、和 N,N-二甲基（甲基）

丙烯酰胺；不饱和氟基化合物，如(甲基)丙烯腈和 α -氯丙烯腈；不饱和酯，如醋酸乙烯酯和丙酸乙烯酯；不饱和胺，如(甲基)丙烯酸氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基丙酯、(甲基)丙烯酸二丁氨基乙酯、和乙烯基吡啶；二乙烯基芳族化合物，如二乙烯基苯；氰尿酸酯，如氰尿酸三烯丙基酯；烯丙基化合物，如(甲基)烯丙醇和缩水甘油基(甲基)烯丙基酯；不饱和氨基化合物，如(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯；乙烯基醚或烯丙基醚，如甲氧基聚乙二醇单乙烯基醚、聚乙二醇单乙烯基醚、甲氧基聚乙二醇单(甲基)烯丙基醚、和聚乙二醇单(甲基)烯丙基醚；硅氧烷衍生物，如聚二甲基硅氧烷丙氨基马来酰胺酸、聚二甲基硅氧烷氨基亚丙基氨基马来酰胺酸、聚二甲基硅氧烷双(丙基氨基马来酰胺酸)、聚二甲基硅氧烷双(二亚丙基氨基马来酰胺酸)、聚二甲基硅氧烷-(1-丙基-3-丙烯酸酯)、聚二甲基硅氧烷-(1-丙基-3-甲基丙烯酸酯)、聚二甲基硅氧烷双(1-丙基-3-丙烯酸酯)、和聚二甲基硅氧烷双(1-丙基-3-甲基丙烯酸酯)；以及用烷氧基聚亚烷基二醇(通过将1-300摩尔具有2-18个碳原子的氧化烯加入具有1-30个碳原子的醇中而得到，如甲氧基聚乙二醇、乙氧基聚乙二醇、丙氧基聚乙二醇、甲氧基聚乙二醇聚丙二醇、乙氧基聚乙二醇聚丙二醇、和丙氧基聚乙二醇聚丙二醇)酯化甲基丙烯酸的产物。这些可分别单独使用或相互结合使用。为了保持分散性以及共聚物对水泥的分散体保留性，在以上的重复单元(单体)中，优选加入用烷氧基聚亚烷基二醇，尤其是烷氧基聚乙二醇(通过将氧化烯加入具有1-3个碳原子的醇中而得到，如甲氧基聚乙二醇)酯化甲基丙烯酸的产物。

按照本发明的共聚物(A)优选包含重量比(I)/(II)/(III)=(1-99)/(99-1)/(0-50)，更优选(40-99)/(60-1)/(0-50)，进一步优选(70-97)/(30-3)/(0-30)，更进一步优选(75-96)/(25-4)/(0-10)的重复单元(I)、(II)和(III)。

按照本发明的共聚物(B)优选包含重量比(IV)/(V)/(VI)=(1-99)/(99-1)/(0-50)，更优选(40-99)/(60-1)/(0-50)，进一步优选(70-97)/(30-3)/(0-30)，更进一步优选(75-96)/(25-4)/(0-10)的重

复单元(IV)、(V)和(VI)。

按照本发明的共聚物(C)优选包含重量比(VII)/(VIII)/(IX)=(1-99)/(99-1)/(0-50),更优选(40-99)/(60-1)/(0-50),进一步优选(70-97)/(30-3)/(0-30),更进一步优选(75-96)/(25-4)/(0-10)的重复单元(VII)、(VIII)和(IX)。

按照本发明的共聚物(D)优选包含重量比(X)/(XI)/(XII)=(1-99)/(99-1)/(0-50),更优选(40-99)/(60-1)/(0-50),进一步优选(70-97)/(30-3)/(0-30),更进一步优选(75-96)/(25-4)/(0-10)的重复单元(X)、(XI)和(XII)。

每个共聚物(A)-(D)的重均分子量通常为5000-200000,优选10000-100000,更优选15000-80000,进一步优选20000-70000。如果这些组分的比率和重均分子量不在以上范围内,就得不到具有高减水性和增强砂浆捏合性的水泥添加剂。

并不特别限定得到共聚物(A)-(D)的方法,例如可以采用各种常规的聚合方法,如使用聚合反应引发剂的溶液聚合和本体聚合法。此外,共聚物(A)和(C)还可通过这样一种方法而得到,其中包括例如用聚丙烯酸或聚(丙烯酸-甲基丙烯酸)共聚物直接酯化烷氧基聚亚烷基二醇的步骤。

聚合反应方法可以间歇方式或连续方式来进行。如果需要,其中所用的溶剂可以是常规的且并不特别限定。其例子包括:水;醇类,如甲醇、乙醇、和异丙醇;芳族或脂族烃,如苯、甲苯、二甲苯、环己烷、和正庚烷;酯类,如乙酸乙酯;和酮类,如丙酮和甲乙酮。考虑到单体混合物和所得多羧酸的溶解度,优选使用选自水和具有1-4个碳原子的低级醇的至少一种。

聚合反应引发剂可以是常规的,但并不特别限定。这种聚合反应引发剂的例子包括:过硫酸盐,如过硫酸铵、过硫酸钠、和过硫酸钾;过氧化氢;偶氮化合物,如偶氮双(2-甲基丙脒)盐酸盐和偶氮二异丁腈;和过氧化物,如过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、和氢过氧化异丙苯。这些可以分别单独使用或相互结合使用。在这种情况下,还可使

用促进剂，其例子包括：还原剂，如亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、莫尔 (Mohr) 盐、焦亚硫酸氢钠、甲醛次硫酸氢钠、和抗坏血酸；和胺化合物，如乙二胺、乙二胺四乙酸钠、和甘氨酸。这些可以分别单独使用或相互结合使用。

如果需要，还可使用链转移剂。链转移剂可以是常规的，但并不特别限定，其例子包括：巯基丙酸、巯基丙酸 2-乙基己酯、辛酸 2-巯基乙酯、1,8-二巯基-3,6-二氧杂辛烷、癸三硫醇、十二烷基硫醇、十六烷基硫醇、癸硫醇、四氯化碳、四溴化碳、 α -甲基苯乙烯二聚体、异松油烯、 α -蒎烯、 γ -蒎烯、二戊烯、和 2-氨基丙-1-醇。这些可以分别单独使用或相互结合使用。

聚合反应温度可从所用的聚合反应方法、溶剂、聚合反应引发剂、或链转移剂来适当确定，但通常为 0-150℃。

通过以上方式得到的本发明共聚物 (A)-(D) 可直接用作水泥添加剂的主要组分。但如果需要，还可在使用之前用碱性物质中和处理共聚物 (A)-(D)。这种碱性物质的例子包括：无机盐，如二价金属的氢氧化物、氯化物和碳酸盐；氨；和有机胺。

按照本发明的共聚物 (A)-(D) 可以 0.01-10% 重量，优选 0.05-5% 重量 (以固体含量计) 的比率加入水泥中。加入量小于 0.01% 重量，性能不足。另外，即便使用量超过 10% 重量，存在经济缺点。

加入了按照本发明的共聚物 (A)-(D) 之一的水泥组合物包含水泥、水、和本发明水泥添加剂。其例子包括水泥浆 (含水的水泥浆)、砂浆、和混凝土。含水水泥浆包含水泥、水、和本发明水泥添加剂作为基本组分。除了水泥浆，砂浆还包含沙子作为基本组分。除了砂浆，混凝土还包含石头作为基本组分。这些水泥浆、砂浆和混凝土一般包含选自水泥、水、细聚集体、和粗聚集体的合适材料，但还包含细粉末，如飞尘、竖式炉熔渣、煅制二氧化硅、和石灰石。所用的水泥通常为一般的硅酸盐水泥，但也是使用以下的其它材料：硅酸盐水泥，如高早硬水泥、超高早硬水泥、中热型、和白色型；和混合硅酸盐水泥，如矾土水泥、飞尘水泥、炉渣水泥、和二氧化硅水泥。并不限定所用

的水泥量以及每立方米水泥的单位水量。但为了制造高耐久性和高强度的水泥，建议单位水量为 100-185 千克/米³ 且水/水泥比率为 10-70 % 重量，但优选推荐单位水量为 120-175 千克/米³ 且水/水泥比率为 20-65 % 重量。

此外，本发明的水泥添加剂可与常规的水泥分散剂结合使用。结合使用的常规水泥分散剂的例子包括：木素磺酸盐；多元醇衍生物；萘磺酸-福尔马林缩合产物；马来胺磺酸-福尔马林缩合产物；聚苯乙烯磺酸盐；氨基磺酸类化合物，如氨基芳基磺酸-苯酚-甲醛缩合产物 (JP-A-01-113419)；和聚羧酸(或其盐)，例如：水泥分散剂，包含 (a) 由聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯化合物和(甲基)丙烯酸类化合物制成的共聚物和/或其盐，(b) 由聚亚烷基二醇单(甲基)烯丙基醚化合物和马来酸酐制成的共聚物和/或其水解产物和/或盐，(c) 由聚亚烷基二醇单(甲基)烯丙基醚化合物和聚亚烷基二醇马来酸酯制成的共聚物和/或其盐 (JP-A-07-267705)；水泥的混合物，包含 (A) 由聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸(或其盐)制成的共聚物和/或其盐，(B) 特定的聚乙二醇聚丙二醇化合物，和 (C) 特定的表面活性剂 (日本专利 №2508113)；由聚亚乙基(亚丙基)二醇(甲基)丙烯酸酯或聚亚乙基(亚丙基)二醇单(甲基)烯丙基醚、以及(甲基)烯丙基磺酸(或其盐)和(甲基)丙烯酸(或其盐)制成的共聚物 (JP-A-62-216950)；由聚亚乙基(亚丙基)二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)烯丙基磺酸(或其盐)、和(甲基)丙烯酸(或其盐)制成的共聚物 (JP-A-01-226757)；由聚亚乙基(亚丙基)二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)烯丙基磺酸(或其盐)或对-(甲基)烯丙氧基苯磺酸(或其盐)、和(甲基)丙烯酸(或其盐)制成的共聚物 (JP-B-05-036377)；由聚乙二醇单(甲基)烯丙基醚和马来酸(或其盐)制成的共聚物 (JP-A-04-149056)；由聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)烯丙基磺酸(或其盐)、(甲基)丙烯酸(或其盐)、烷二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯、和在其分子中具有酰胺基团的 α, β -不饱和单体制成的共聚物 (JP-A-05-170501)；由聚乙二醇单(甲基)烯丙基醚、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲

基)丙烯酸(或其盐)、以及(甲基)烯丙基磺酸(或其盐)或对-(甲基)烯丙氧基苯磺酸(或其盐)制成的共聚物(JP-A-06-191918);由烷氧基聚亚烷基二醇单烯丙基醚和马来酸酐制成的共聚物及其水解产物或盐(JP-A-05-043288);由聚乙二醇单烯丙基醚、马来酸、以及可与这些单体共聚的单体制成的共聚物或其盐或酯(JP-B-58-038380);由聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酸酯单体、以及可与这些单体共聚的单体制成的共聚物(JP-B-59-018338);由具有磺酸基团的(甲基)丙烯酸酯、和(如果需要)可与其共聚的单体制成的共聚物或其盐(JP-A-62-119147);用得自烷氧基聚亚烷基二醇单烯丙基醚和马来酸酐的共聚物酯化链烯基封端聚氧化烯衍生物的产物(JP-A-06-271347);以及用得自烷氧基聚亚烷基二醇单烯丙基醚和马来酸酐的共聚物酯化羟基封端聚氧化烯衍生物的产物(JP-A-06-298555)。这些常规的水泥分散剂可多个结合使用。

顺便说说,在将以上的常规水泥分散剂与本发明水泥添加剂结合使用时,本发明水泥添加剂与常规水泥分散剂的重量混合比通常为(5-95):(95-5),优选(10-90):(90-10),尽管在根据各种因素,如所用水泥分散剂的种类、组成、和测试条件的差异这种比例会有所变化。

此外,本发明的水泥添加剂可与以下列举的其它常规水泥添加剂(加入水泥的材料)结合使用:

(1)水溶性高分子物质,如:不饱和羧酸聚合物,如聚丙烯酸(或其钠盐)、聚甲基丙烯酸(或其钠盐)、聚马来酸(或其钠盐)、和丙烯酸-马来酸共聚物的钠盐;聚氧化乙烯或聚氧化丙烯的聚合物或共聚物,如聚乙二醇和聚丙二醇;非离子纤维素醚,如甲基纤维素、乙基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、羧乙基纤维素、和羟丙基纤维素;由微生物发酵制成的聚糖,如酵母葡聚糖、黄原胶、和 β -1.3葡聚糖(可以是直链或支链型的,其例子包括 curdlan、副淀粉、茵苗、硬化葡聚糖和昆布糖);聚乙烯醇;淀粉;淀粉磷酸酯;藻酸钠;明胶;和在其分子中具有氨基的丙烯酸共聚物、及其季铵化化合物;

(2) 高分子乳液，如：各种乙烯基单体，如(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物；

(3) 抑制剂，如：羧基羧酸，如葡萄糖酸、葡庚糖酸、阿拉伯糖酸、苹果酸或柠檬酸、及其无机或有机的钠盐、钾盐、钙盐、镁盐、铵盐和三乙醇胺盐；多糖，如葡萄糖、果糖、半乳糖、木糖、芹菜糖、核糖之类的单糖、和异构化多糖、或低聚糖，如二糖和三糖、或糊精之类的低聚糖、或葡聚糖之类的聚糖、或包含它们的糖蜜；糖醇，如山梨醇；氯化硅镁；磷酸及其盐或硼酸盐；氨基酸及其盐；碱溶性蛋白质；富马酸；鞣酸；苯酚；多元醇，如甘油；和膦酸及其衍生物，如氨基三(亚甲基膦酸)、1-羟基亚乙基-1,1-二膦酸、乙二胺四(亚甲基膦酸)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)、及其碱金属盐和碱土金属盐；

(4) 高早硬剂和促进剂，如：可溶性钙盐，如氯化钙、亚硝酸钙、硝酸钙、溴化钙、和碘化钙；氯化物，如氯化铁和氯化镁；硫酸盐；氢氧化钾；氢氧化钠；碳酸盐；硫代硫酸盐；甲酸和甲酸盐，如甲酸钙；烷醇胺；矾土水泥；和硅铝酸钙；

(5) 矿物油基消泡剂，如：煤油和液体石蜡；

(6) 油脂基消泡剂，如：动物和植物油、芝麻油、蓖麻油及其氧化烯加成物；

(7) 脂肪酸基消泡剂，如：油酸、硬脂酸及其氧化烯加成物；

(8) 脂肪酸酯基消泡剂，如：甘油单蓖麻油酸酯、链烯基琥珀酸衍生物、山梨醇单月桂酸酯、山梨醇三油酸酯、和天然蜡；

(9) 氧化烯基消泡剂，如：聚氧化烯，如(聚)氧化乙烯(聚)氧化丙烯加成物；(聚)氧基烷基醚，如二亚乙基二醇庚基醚、聚氧化乙烯油基醚、聚氧化丙烯丁基醚、聚氧化乙烯聚氧化丙烯 2-乙基己基醚、以及氧化乙烯氧化丙烯与具有 12-14 个碳原子的高级醇的加成物；(聚)氧化烯(烷基)芳基醚，如聚氧化丙烯苯基醚和聚氧化乙烯壬基酚醚；通过将氧化烯加成聚合到炔属醇(如，2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇、和 3-甲基-1-丁炔-3-醇)上而得到的乙炔醚；(聚)氧化烯脂肪酸酯，如二亚乙基二醇油酸酯、二亚乙

基二醇月桂酸酯、和乙二醇二硬脂酸；(聚)氧化烯脱水山梨醇脂肪酸酯，如(聚)氧化乙烯脱水山梨醇单月桂酸酯和(聚)氧化乙烯脱水山梨醇三油酸酯；(聚)氧化烯烷基(芳基)醚硫酸酯盐，如聚氧化丙烯甲基醚硫酸钠、和聚氧化乙烯十二烷基酚醚硫酸钠；(聚)氧化烯烷基磷酸酯，如(聚)氧化乙烯硬脂基磷酸酯；(聚)氧化烯烷基胺，如聚氧化乙烯月桂基胺；和聚氧化烯酰胺；

(10)醇基消泡剂，如：辛醇、十六烷醇、炔醇、和二醇；

(11)酰胺基消泡剂，如：丙烯酸酯聚酰胺；

(12)磷酸酯基消泡剂，如：磷酸三丁酯和辛基磷酸钠；

(13)金属皂基消泡剂，如：硬脂酸铝和油酸钙；

(14)硅氧烷基消泡剂，如：二甲基硅氧烷油、硅氧烷膏、硅氧烷乳液、有机变性聚硅氧烷(聚有机硅氧烷，如二甲基聚硅氧烷)、和氟硅氧烷油；

(15)AE剂，如：树脂皂、饱和或不饱和脂肪酸、羟基硬脂酸钠、硫酸月桂基酯、ABS(烷基苯磺酸)、LAS(线型烷基苯磺酸)、烷磺酸盐、聚氧化乙烯烷基(苯基)醚、聚氧化乙烯烷基(苯基)醚硫酸酯或其盐、聚氧化乙烯烷基(苯基)醚磷酸酯或其盐、蛋白质材料、链烯基磺基琥珀酸、和 α -烯烃磺酸盐；

(16)其它的表面活性剂，如：聚氧化烯衍生物，通过将10摩尔或更多氧化烯，如氧化乙烯和氧化丙烯加成到其分子中具有6-30的碳原子的脂族一元醇，如十八烷醇和硬脂醇上、或加成到其分子中具有6-30的碳原子的脂环族一元醇，如松香醇上、或加成到其分子中具有6-30的碳原子的一价硫醇，如十二烷醇上、或加成到其分子中具有6-30个碳原子的烷基酚，如壬基酚上、或加成到其分子中具有6-30个碳原子的胺，如十二烷基胺上、或加成到其分子中具有6-30个碳原子的羧酸，如月桂酸和硬脂酸上而得到；烷基二苯基醚磺酸盐，通过具有磺酸基团(可具有烷基或烷氧基作为取代基)的两个苯基的醚键接而得到；各种阴离子表面活性剂；各种阳离子表面活性剂，如烷基胺乙酸酯和烷基三甲基氯化铵；各种非离子表面活性剂；和各种两性离子表

面活性剂;

(17)防水剂, 如: 脂肪酸(或其盐)、脂肪酸酯、油脂、硅氧烷、石蜡、沥青、和蜡;

(18)防腐蚀剂, 如: 亚硝酸盐、磷酸盐和氧化锌;

(19)裂缝减少剂, 如: 聚氧基烷基醚; 烷二醇, 如 2-甲基-2,4-戊二醇; 和

(20)膨胀材料, 如: 钙矾石基的和煤基的。

其它的常规水泥添加剂(加入水泥的材料)的例子包括: 水泥防腐剂、增稠剂、分离-减弱剂、絮凝剂、干燥收缩-消除剂、增强剂、自流平剂、防腐蚀剂、着色剂、防霉剂、竖式炉炉渣、飞尘、煤渣灰、渣块灰、外壳灰、煅制二氧化硅、二氧化硅粉末、和石膏。这些常规的水泥添加剂(加入水泥的材料)可多种结合使用。

尤其优选的实施方案的例子包括以下的 1)-3):

1)包含以下两种组分的混合物: (1)本发明水泥添加剂, 和(2)木素磺酸盐。顺便说说, (1)本发明水泥添加剂与(2)木素磺酸盐的重量混合比优选为(5-95):(95-5), 更优选(10-90):(90-10)。

2)包含以下两种组分的混合物: (1)本发明水泥添加剂, 和(2)氧亚烷基基消泡剂。顺便说说, (2)氧亚烷基基消泡剂的重量混合比优选为(1)本发明水泥添加剂的 0.01-10% 重量。

3)包含以下三种组分的混合物: (1)本发明水泥添加剂, (2)由聚亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酸酯单体、和可与这些单体共聚的单体制成的共聚物(JP-B-59-018338), 和(3)氧亚烷基基消泡剂。顺便说说, (2)氧亚烷基基消泡剂优选为本发明水泥添加剂与(2)共聚物的总重的 0.01-10% 重量。

(本发明的效果和优点):

如上所述, 使用本发明水泥添加剂可缩短砂浆和混凝土的捏合时间, 因此对高流体混凝土也有效, 而且可缩短砂浆或混凝土的生产时间, 由此可提高其生产率。此外, 本发明水泥添加剂的流体保留性如此优异, 使得该水泥添加剂可提高砂浆或混凝土的加工性能。

以下，通过将某些优选实施方案的以下实施例与不按照本发明的对比例进行比较，更具体地说明本发明。但本发明并不局限于下述实施例。顺便说说，在这些实施例中，除非另有所指，单位“%”是以重量计的。

<测量氧化烯链加成摩尔数的分布和平均值的方法>

使用氢氧化钠水溶液水解共聚物，然后通过液相色谱法测定构成所得醇的氧化烯的组成(重量比率)。将重均加成摩尔数取作平均加成摩尔数。

-液相色谱法的测量条件-

测量仪器: Millenium System(由 Water Co., Ltd 制造)
检测器: 410RI Detector(由 Water Co., Ltd 制造)
所用的柱: ODS-2(3 柱)(由 GL Science 制造)
所用的洗脱剂: 通过使用 30% 氢氧化钠水溶液调节 6000 克乙腈、8946 克水、和 54 克乙酸的混合物至 pH 值为 4 而制成
流速: 0.6 毫升/分钟
测量温度: 35℃

<测量共聚物的重均分子量(Mw)的方法>

测量条件如下:

测量仪器: Millenium System(由 Water Co., Ltd 制造)
检测器: 410RI Detector(由 Water Co., Ltd 制造)
所用的柱: TSK-GEL G4000SWXL, TSK-GEL G3000SWXL, TSK-GEL G2000SWXL(由 TOSOH Corporation 制造)
所用的洗脱剂: 通过使用乙酸调节 1765 克乙腈、3235 克水、和 34 克三水乙酸钠的混合物至 pH 值为 6 而制成
流速: 1.0 毫升/分钟
测量温度: 25℃
标准样品: 重均分子量为 170000、85000、46000、26000、12600 和 7100 的聚乙二醇

(制备实施例 1)

首先，将 169.4 克水放入配有温度计、搅拌器、滴液漏斗、氮气进入管和回流冷凝器的玻璃反应容器中，然后在搅拌下将反应容器的内部气氛替换成氮气，并在氮气气氛下将反应容器加热至 80℃。然后在 4 小时内，将通过混合 52.9 克甲氧基聚乙二醇聚丙二醇单丙烯酸酯(氧化乙烯的平均加成摩尔数为 75，氧化丙烯的平均加成摩尔数为 2)、7.1 克丙烯酸、0.5 克 30% 氢氧化钠水溶液、39.5 克水、和 0.6 克 3-巯基丙酸制成的单体水溶液与 24 克 1.15% 过硫酸钠水溶液一起滴加到反应容器中，然后再在 1 小时内滴加 6 克 1.15% 过硫酸钠水溶液。之后，将温度保持在 80℃ 下 1 小时以完成聚合反应，这样可得到重均分子量 34900 的本发明共聚物(1)的水溶液。

(制备实施例 2)

首先，将 169.4 克水放入配有温度计、搅拌器、滴液漏斗、氮气进入管和回流冷凝器的玻璃反应容器中，然后在搅拌下将反应容器的内部气氛替换成氮气，并在氮气气氛下将反应容器加热至 80℃。然后在 4 小时内，将通过混合 52.7 克甲氧基聚乙二醇聚丙二醇单丙烯酸酯、2.1 克丙烯酸、5.2 克甲基丙烯酸、0.4 克 30% 氢氧化钠水溶液、36.9 克水、和 0.6 克 3-巯基丙酸制成的单体水溶液与 24 克 2.3% 过硫酸铵水溶液一起滴加到反应容器中，然后再在 1 小时内滴加 6 克 2.3% 过硫酸铵水溶液。之后，将温度保持在 80℃ 下 1 小时以完成聚合反应。使用 30% 氢氧化钠水溶液中和所得共聚物以达到 7.0 的 pH 值，这样可得到重均分子量 35600 的本发明共聚物(2)的水溶液。

对于通过以上方法所得到的共聚物(2)，氧化烯链加成摩尔数的分布和平均值的测量结果如下：氧化乙烯的平均加成摩尔数为 75；氧化丙烯的平均加成摩尔数为 2.6；氧化乙烯的加入量为 96.6% 摩尔；m/n 为 28.8。氧化丙烯加成摩尔数的分布如下：

氧化丙烯的加成摩尔数	% 重量
0	0
1	15.0

2	33.5
3	30.2
4	15.3
5	4.9
6	1.1
7 和更大	0

(制备实施例 3)

首先，将 169.4 克水放入配有温度计、搅拌器、滴液漏斗、氮气进入管和回流冷凝器的玻璃反应容器中，然后在搅拌下将反应容器的内部气氛替换成氮气，并在氮气气氛下将反应容器加热至 80℃。然后在 4 小时内，将通过混合 34.2 克的用于制备实施例 2 的同一甲氧基聚乙二醇聚丙二醇单丙烯酸酯、18.7 克甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯(氧化乙烯的平均加成摩尔数为 23)、7.2 克丙烯酸、0.5 克 30% 氢氧化钠水溶液、34.8 克水、和 0.5 克 3-巯基丙酸制成的单体水溶液与 24 克 2.3% 过硫酸铵水溶液一起滴加到反应容器中，然后再在 1 小时内滴加 6 克 2.3% 过硫酸铵水溶液。之后，将温度保持在 80℃ 下 1 小时以完成聚合反应。使用 30% 氢氧化钠水溶液中和所得共聚物以达到 7.0 的 pH 值，这样可得到重均分子量 34300 的本发明共聚物 (3) 的水溶液。

(制备实施例 4)

首先，将 99.6 克水放入配有温度计、搅拌器、滴液漏斗、氮气进入管和回流冷凝器的玻璃反应容器中，然后在搅拌下将反应容器的内部气氛替换成氮气，并在氮气气氛下将反应容器加热至 80℃。然后在 4 小时内，将通过混合 107.5 克甲氧基聚乙二醇聚丁二醇单丙烯酸酯、27.5 克丙烯酸、2.1 克 30% 氢氧化钠水溶液、31.6 克水、和 1.7 克 3-巯基丙酸制成的单体水溶液与 24 克 9% 过硫酸铵水溶液一起滴加到反应容器中，然后再在 1 小时内滴加 6 克 9% 过硫酸铵水溶液。之后，将温度保持在 80℃ 下 1 小时以完成聚合反应。使用 30% 氢氧化钠水溶液中和所得共聚物以达到 7.0 的 pH 值，这样可得到重均分子量 20200 的本发明共聚物 (4) 的水溶液。

对于通过以上方法所得到的共聚物(4)，氧化烯链加成摩尔数的分布和平均值的测量结果如下：氧化乙烯的平均加成摩尔数为 25；氧化丙烯的平均加成摩尔数为 2.6；氧化乙烯的加入量为 90.6% 摩尔； m/n 为 9.6。氧化丁烯加成摩尔数的分布如下：

氧化丁烯的加成摩尔数	% 重量
0	0
1	11.7
2	36.4
3	35.0
4	16.9
5 和更大	0

(对比制备实施例 1)

首先，将 99.8 克水放入配有温度计、搅拌器、滴液漏斗、氮气进入管和回流冷凝器的玻璃反应容器中，然后在搅拌下将反应容器的内部气氛替换成氮气，并在氮气气氛下将反应容器加热至 80℃。然后在 4 小时内，将通过混合 118.9 克甲氧基聚乙二醇聚丙二醇单丙烯酸酯(氧化乙烯的平均加成摩尔数为 25, 氧化丙烯的平均加成摩尔数为 2)、16.0 克丙烯酸、1.0 克 30% 氢氧化钠水溶液、32.7 克水、和 1.5 克 3-巯基丙酸制成的单体水溶液与 24 克 1.15% 过硫酸钠水溶液一起滴加到反应容器中，然后再在 1 小时内滴加 6 克 1.15% 过硫酸钠水溶液。之后，将温度保持在 80℃ 下 1 小时以完成聚合反应，这样可得到重均分子量 22300 的对比共聚物(1)的水溶液。

(对比制备实施例 2)

首先，将 169 克水放入配有温度计、搅拌器、滴液漏斗、氮气进入管和回流冷凝器的玻璃反应容器中，然后在搅拌下将反应容器的内部气氛替换成氮气，并在氮气气氛下将反应容器加热至 80℃。然后在 4 小时内，将通过混合 55.3 克甲氧基聚乙二醇单丙烯酸酯(氧化乙烯的平均加成摩尔数为 75)、7.5 克丙烯酸、0.1 克 30% 氢氧化钠水溶液、40.0 克水、和 1.0 克 3-巯基丙酸制成的单体水溶液与 24 克 4.6% 过

硫酸钠水溶液一起滴加到反应容器中，然后再在 1 小时内滴加 6 克 4.6 % 过硫酸钠水溶液。之后，将温度保持在 80℃ 下 1 小时以完成聚合反应，这样可得到重均分子量 19800 的对比共聚物 (2) 的水溶液。

(参考制备实施例 1)

首先，将 169.4 克水放入配有温度计、搅拌器、滴液漏斗、氮气进入管和回流冷凝器的玻璃反应容器中，然后在搅拌下将反应容器的内部气氛替换成氮气，并在氮气气氛下将反应容器加热至 80℃。然后在 4 小时内，将通过混合 121.2 克甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯(氧化乙烯的平均加成摩尔数为 25)、13.8 克甲基丙烯酸、0.2 克 30% 氢氧化钠水溶液、33.5 克水、和 0.7 克 3-巯基丙酸制成的单体水溶液与 24 克 5.2% 过硫酸铵水溶液一起滴加到反应容器中，然后再在 1 小时内滴加 6 克 5.2% 过硫酸铵水溶液。之后，将温度保持在 80℃ 下 1 小时以完成聚合反应，这样可得到重均分子量 24600 的多羧酸的水溶液。

(实施例 1-8 和对比例 1-2)

制备出分别包含表 1 量的本发明共聚物 (1)-(4) (分别通过制备实施例 1-4 而得到)、对比共聚物 (1) 和 (2) (分别通过对比制备实施例 1 和 2 而得到)、以及聚羧酸(通过参考实施例 1 而得到)作为水泥添加剂的砂浆，然后测量它们随着时间的流速变化以及它们的砂浆匀化时间。

用于测试的材料、以及砂浆的混合比率为 600 克 Chichibu Onoda's 硅酸盐水泥、600 克 Toyoura 标准沙子、和 210 克含水泥添加剂的水溶液。

砂浆测试方法:

将水泥和沙子在无水条件下低速捏合 30 秒，加入含添加剂的水，然后将它们捏合 3 分钟，制备出砂浆，其中捏合是在砂浆混合器中以机械方式进行的。至于砂浆匀化时间，肉眼测定砂浆变成匀化态的时间，并看作是砂浆的匀化时间。然后，每次在加水之后 5 分钟、30 分钟、60 分钟和 90 分钟时，将制备出的砂浆填充到直径 55 毫米且高 55 毫米的中空圆柱体中。然后，在将该圆柱体垂直放置之后，沿两个方向测定砂浆在工作台上扩散时的直径，并将其平均值看作是流动值。

结果在表 1 中给出。

表 1

		添加的量 (%重量/ 水泥) ¹⁾	聚羧酸 (%重量/ 水泥) ¹⁾	砂浆匀化 时间 (秒) ²⁾	砂浆流动值(毫米)			
					5 分钟 之后	30 分 钟之后	60 分 钟之后	90 分 钟之后
实 施 例 1	本发明共 聚物(1)	0.15	---	60	110	100	90	75
实 施 例 2	本发明共 聚物(2)	0.15	---	60	104	92	79	72
实 施 例 3	本发明共 聚物(3)	0.15	---	60	110	97	81	70
实 施 例 4	本发明共 聚物(4)	0.25	---	15	113	93	87	82
实 施 例 5	本发明共 聚物(1)	0.075	0.075	70	118	100	91	77
实 施 例 6	本发明共 聚物(2)	0.075	0.075	70	119	102	82	77
实 施 例 7	本发明共 聚物(3)	0.075	0.075	70	110	99	77	73
实 施 例 8	本发明共 聚物(4)	0.125	0.125	30	115	96	89	84
对 比 例 1	对比共聚 物(1)	0.15	---	120	110	95	80	65
对 比 例 2	对比共聚 物(2)	0.15	---	70	110	75	55	---

1)相对水泥重量的固体含量重量百分数

2)砂浆变成匀化态的时间。

将来自表 1 结果的本发明共聚物(1)-(4)与对比共聚物(1)和(2)在砂浆匀化时间上进行比较,可以理解,实施例 1-3 的本发明共聚物(1)-(3)的砂浆匀化时间都为 60 秒,实施例 4 的本发明共聚物(4)的砂浆匀化时间为 15 秒,而对比例 1 和 2 的对比共聚物(1)和(2)则分别为 120 秒和 70 秒,因此本发明共聚物(1)-(4)的砂浆匀化时间都非常快。

其原因认为如下:本发明共聚物(1)-(3)在重复单元(I)中的氧化乙烯加成摩尔数为 75 摩尔,而对比共聚物(1)的氧化乙烯加成摩尔数为 25 摩尔。因此,本发明共聚物(1)-(3)具有较大的氧化乙烯加成摩尔数,从而具有较高的亲水性,且其优点在于,例如能够赋予水泥以颗粒润湿性,这对砂浆捏合性是重要的。此外,本发明共聚物(4)在重复单元(VII)中的氧化乙烯加成摩尔数为 25 摩尔,因此具有与对比共聚物(1)相同的摩尔数。但比起在酯键部分中具有氧化丙烯链的对比共聚物(1),在酯键部分具有氧化丁烯链的本发明共聚物(4)具有较强的酯键部分憎水性,因此更能抑制在碱性水泥中的水解。结果,本发明共聚物(4)与对比共聚物(1)相比具有极高的砂浆捏合性。

此外,关于对比共聚物(2),认为其中氧化乙烯的加成摩尔数为 75 摩尔,因此与本发明共聚物(1)-(3)的相同,但对比共聚物(2)在键接到丙烯酸上的酯键部分没有任何氧化丙烯部分,因此易于在碱性水泥中水解,使得砂浆的匀化时间慢于本发明共聚物(1)-(3)。关于本发明共聚物(1)-(3),认为本发明共聚物(1)-(3)在酯键部分具有氧化丙烯部分,而且本发明共聚物(4)在酯键部分具有氧化丁烯部分,因此相对仅具有氧化乙烯的对比共聚物(2),氧化丙烯或氧化丁烯的憎水性和位阻效应可防止水解。

将本发明共聚物(1)-(4)与对比共聚物(1)和(2)在流动值随着时间的变化上进行比较,实施例 1-4 的本发明共聚物(1)-(4)的砂浆流动值为 70-82 毫米(90 分钟之后),而对比例 1 的对比共聚物(1)的砂浆流动值为 65 毫米(90 分钟之后)。此外,关于对比例 2 的对比共聚物(2),其砂浆流动值在 60 分钟之后已降低到 55 毫米,因此可以理解本发明共聚物(1)-(4)具有非常优异的流体保留性。

流体保留性随着时间下降的原因，例如可认为如下。(1)吸附到水泥颗粒上的共聚物被包埋在水泥颗粒随着时间水合反应形成的晶体中，这样流体保留性下降。(2)该共聚物在碱性水泥中分解。

对比共聚物(1)的流体保留性劣于本发明共聚物(1)-(3)的原因认为如下。本发明共聚物(1)-(3)的氧化乙烯加成摩尔数为75摩尔，而对比共聚物(1)的氧化乙烯加成摩尔数为25摩尔，因此比起本发明共聚物(1)，它被包埋到水泥颗粒水合反应形成的晶体中的时间较短，所以流体保留性下降。此外，本发明共聚物(4)的氧化乙烯的加成摩尔数为25摩尔，因此具有与对比共聚物(1)相同的摩尔数。但认为，比起在酯键部分中具有氧化丙烯的对比共聚物(1)，在酯键部分中具有氧化丁烯链的本发明共聚物(4)在水泥颗粒附加的憎水性略强，而且流体保留则由于本发明共聚物(4)的这种轻微憎水性而提高。

此外，对比共聚物(2)的流体保留性劣于本发明共聚物(1)-(4)的原因认为如下。氧化乙烯在对比共聚物(2)中的加成摩尔数为75摩尔，因此与本发明共聚物(1)-(3)的相同，但对比共聚物(2)则由于在键接到丙烯酸酯键部分上的氧化乙烯(没有氧化丙烯，也没有氧化丁烯)而具有高亲水性，因此易于在碱性水泥中水解以随着时间释放甲氧基聚乙二醇部分(一种可分散的基团)，这样对比共聚物(2)的流体保留性就降低到本发明共聚物(1)-(4)以下。

此外，从实施例5-8的结果可以理解，本发明共聚物(1)-(4)具有良好的砂浆捏合性和优异的流体保留性，即使将它们与常规的聚羧酸结合使用。

本发明可以在不背离其主旨和范围的情况下进行各种变化。还有，按照本发明的优选实施方案的以上描述仅用于说明，而不是用于限定本发明，因为本发明是由所附的权利要求及其等同物定义的。